

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
23. September 2004 (23.09.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/081247 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C22C

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2004/000454

(22) Internationales Anmeldedatum:
8. März 2004 (08.03.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 10 865.3 11. März 2003 (11.03.2003) DE

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): THYSSENKRUPP VDM GMBH [DE/DE]; Plettenberger Strasse 2, 58791 Werdohl (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): HATTENDORF, Heike [DE/DE]; Friedhofstrasse 49, 58791 Werdohl (DE). KOLB-TELIEPS, Angelika [DE/DE]; Reichenberger Strasse 12, 58511 Lüdenscheid (DE). HOJDA, Ralf [DE/DE]; Blumenstrasse 1, 58762 Altena (DE).

(74) Anwalt: CICHY, Wolfgang; Schulstrasse 52, 58332 Schwelm (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 2004/081247 A2

(54) Title: IRON-CHROMIUM-ALUMINUM ALLOY

(54) Bezeichnung: EISEN-CHROM-ALUMINIUM-LEGIERUNG

(57) Abstract: The invention relates to an iron-chromium-aluminum alloy having a good oxidation resistance, comprising (in % by mass) 2.5 to 5.0 % Al, 10 to 25 % Cr, 0.05 - 0.8 % Si, and additions of > 0.01 to 0.1 % Y and/or > 0.01 to 0.1 % Hf and/or > 0.01 to 0.2 % Zr and/or > 0.01 to 0.2 % Cer mixed metal (Ce, La, Nd) as well as production-associated impurities.

(57) Zusammenfassung: Eisen-Chrom-Aluminium-Legierung mit guter Oxidationsbeständigkeit, mit (in Masse-%) 2,5 bis 5,0 % Al und 10 bis 25 % Cr und 0,05 - 0,8 % Si sowie Zugaben von > 0,01 bis 0,1 % Y und/oder > 0,01 bis 0,1 % Hf und/oder > 0,01 bis 0,2 % Zr und/oder > 0,01 bis 0,2 % Cer-Mischmetall (Ce, La, Nd) sowie herstellungsbedingten Verunreinigungen.

Eisen-Chrom-Aluminium-Legierung

Die Erfindung betrifft eine Eisen-Chrom-Aluminium-Legierung mit guter Oxidationsbeständigkeit.

Ist der Katalysator im Viertakt-Motor heute die Regel, so steht die Entwicklung von Katalysatoren für Diesel- und Zweitakt-Motoren noch an ihren Anfängen. Im Viertakt-Motor werden Legierungen eingesetzt, die ähnlich der in der EP-A 0387 670 beschriebenen sind: mit (in Masse-%) 20 - 25% Cr, 5 – 8 % Al, max. 0,01 % P, max. 0,01 % Mg, max. 0,5 % Mn, max. 0,005 % S, Rest Eisen und unvermeidbare Verunreinigungen sowie gegebenenfalls Legierungselemente, wie 0,03 – 0,08 % Y, 0,004 – 0,008 % N, 0,02 – 0,04 % C, 0,035 – 0,07 % Ti, 0,035 – 0,07 % Zr. Da die Herstellung mit traditionellen Verfahren, nämlich dem konventionellen Gießen der Legierung und dem anschließenden Warm- und Kaltverformen, bei Aluminiumgehalten unter 6 Masse% sehr schwierig und mit höheren Aluminiumgehalten in großtechnischem Maßstab nicht mehr beherrschbar ist, wurden alternative Herstellungsverfahren entwickelt.

So beschreibt die US-PS 5,366,139 beispielsweise ein Verfahren, bei welchem Folien aus Eisen-Chrom-Aluminium-Legierungen dadurch hergestellt werden, dass ein geeigneter Eisen-Chrom-Stahl durch Walzplattieren mit Aluminium oder Aluminiumlegierungen beidseitig beschichtet wird. Dieser Verbund wird ausschließlich kaltgewalzt und schließlich so diffusionsgeglüht, dass ein homogenes Gefüge entsteht.

Ein anderer Weg, bei dem die Beschichtung über Feueraluminieren aufgebracht wird, ist in der DE-A 198 34 552 beschrieben. Letztere Folie hat die folgende chemische Zusammensetzung (alle Angaben in Masse%): 18 – 25 % Cr, 4 – 10 % Al, 0,03 – 0,08 % Y, max. 0,01 % Ti, 0,01 – 0,05 % Zr, 0,01 – 0,05 % Hf, 0,5- 1,5 % Si, Rest Eisen und verfahrensbedingte Verunreinigungen. Bisher wurden aus dieser Legierung hergestellte Folien in Viertakt-Verbrennungsmotoren eingesetzt.

Der Erfindung liegt nun die Aufgabe zugrunde, eine Legierung für Anwendungen im Temperaturbereich von 250°C bis 1000°C mit einer ausreichenden Oxidationsbeständigkeit zur Verfügung zu stellen, die auch im großtechnischen Maßstab gut darstellbar ist.

Diese Aufgabe wird gelöst durch eine Eisen-Chrom-Aluminium-Legierung mit guter Oxidationsbeständigkeit, mit (in Masse-%) 2,5 bis 5,0%Al und 10 bis 25 % Cr und 0,05-0,8 % Si sowie Zugaben von >0,01 bis 0,1 %Y und/oder >0,01 bis 0,1%Hf und/oder >0,01 bis 0,2% Zr und/oder >0,01 bis 0,2% Cer-Mischmetall (Ce, La, Nd) sowie herstellungsbedingten Verunreinigungen.

Eine bevorzugte Eisen-Chrom-Aluminium-Legierung mit guter Oxidationsbeständigkeit weist (in Masse-%) folgende Zusammensetzung auf: 2,5 – 5%Al und 13 bis 21%Cr sowie alternative Zugaben von

- > 0,01 bis 0,1 % Y und >0,01 bis 0,1 % Hf;
- > 0,01 % bis 0,1% Y und > 0,01 bis 0,1 % Hf und > 0,01 % bis 0,2 % Zr;
- > 0,01 bis 0,2 % Cer-Mischmetall (Ce, La, Nd)
- > 0,01 bis 0,2 % Zr und > 0,01 bis 0,2 % Cer-Mischkristall (Ce, La, Nd)

sowie herstellungsbedingte Verunreinigungen.

Überraschenderweise hat sich im Falle von Diesel- und Zweitakt-Motoren gezeigt, dass Aluminiumgehalte über 5 % nicht nötig sind. 2,5 – 5,0 Masse % sind durchaus ausreichend, um in dem hier interessanten Temperaturbereich von 250°C bis 1000°C eine ausreichende Oxidationsbeständigkeit zu gewährleisten, wie die unten dargestellten Beispiele zeigen. Unerlässlich sind dabei die Zugaben reaktiver Elemente zur Gewährleistung der Oxidationsbeständigkeit. Besonders bewährt haben sich 0,01 – 0,1 % Y und/oder 0,01 – 0,1 % Hf, wobei bei Vorhandensein beider Elemente die Summe dieser beiden Elemente 0,15 Masse % nicht überschreiten darf, weil sich dann der positive Effekt der Oxidationsbeständigkeit in sein Gegenteil umkehrt. Aber auch durch Zusätze von

anderen sauerstoffaffinen reaktiven Elementen, wie z.B. Zr, Ce MM und La können positive Effekte in Bezug auf die Oxidationsbeständigkeit der Legierung erreicht werden.

Ein Verfahren zur Herstellung von Halbzeugen aus dieser Legierung ist dadurch gekennzeichnet, dass die Halbzeuge nach Erschmelzung der Legierung über Block- bzw. Strangguß sowie Warm- und Kaltumformen mit bedarfsweise erforderlicher(en) Zwischenglühung(en) erzeugt werden.

Vorteilhafte Weiterbildungen des Verfahrens sind den zugehörigen Unteransprüchen zu entnehmen.

Die Herstellung einer Folie von 50 µm oder sogar 20 µm Dicke ist bei dieser Zusammensetzung auf konventionelle Weise problemlos möglich. Die Brammen können sogar über den besonders kostengünstigen Stranggußweg produziert werden, der bei höheren Aluminiumgehalten in der Regel mit hohen Ausfällen verbunden ist.

Bevorzugte Anwendungsfälle der Legierung sind:

- Komponenten in Abgassystemen von Schiffsdiesel-, Diesel- und Zweitakt-Motoren eines Kraftfahrzeuges (PKW, LKW) oder Motorrades;
- Trägerfolien in metallischen Abgaskatalysatoren von Diesel- und Zweitakt-Motoren;
- Bauelemente in Dieselmotor-Glühkerzen.
- Drahtgestricke und Fließe für Abgasreinigungssysteme von z.B. Motorrädern, Motorsensen, Rasenmähern und Motorsägen.
- Bauteile für Abgasreinigungssysteme von Brennstoffzellen.

- Spritzdrähte für Oberflächenbeschichtungen von in Abgassystemen von Diesel- und Zweitaktsystemen eingesetzten Bauteilen.
- Heizleiter oder Widerstandswerkstoffe zur elektrischen Vorheizung von Abgasreinigungssystemen in Diesel- und Zweitaktsystemen.

Der Erfindungsgegenstand wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert:

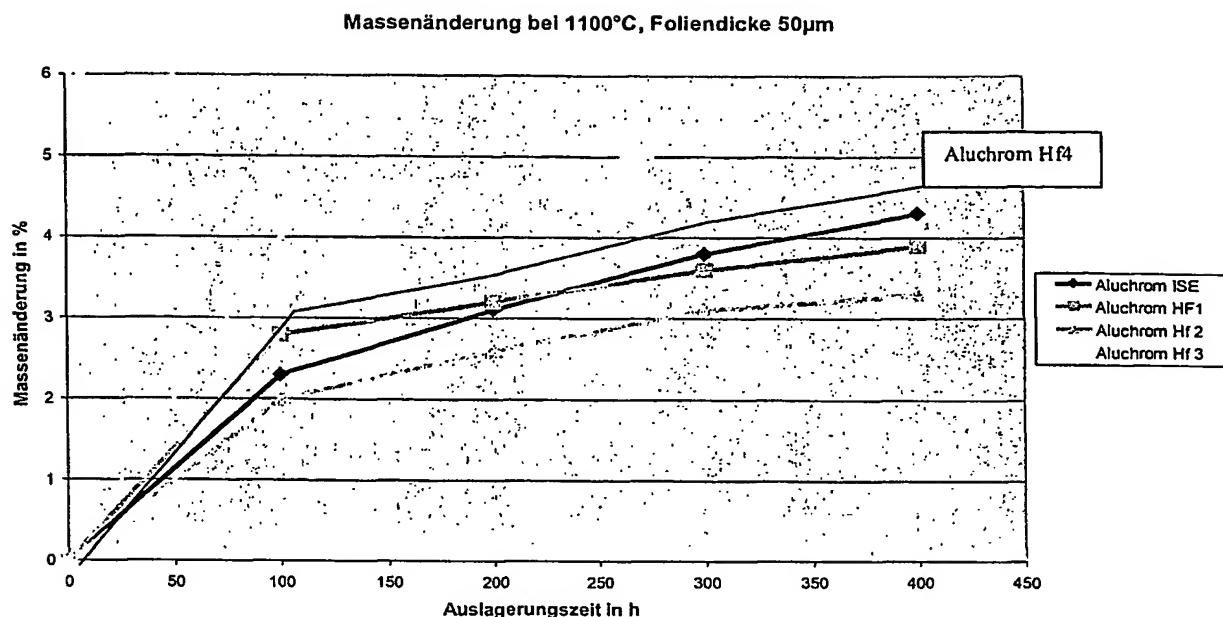
(Die Beispiele Aluchrom ISE, Hf3 und Hf4 stellen Vergleichslegierungen und die Beispiele Aluchrom Hf1 und Hf2 den Erfindungsgegenstand dar)

Chemische Zusammensetzungen

| Element / Masse % | Aluchrom ISE | Aluchrom Hf 1 | Aluchrom Hf 2 | Aluchrom Hf 3 | Aluchrom Hf4 |
|------------------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|
| Cr | 20,45 | 17,25 | 18,20 | 21,05 | 20,15 |
| Ni | 0,19 | 0,14 | 0,16 | 0,17 | 0,16 |
| Mn | 0,25 | 0,28 | 0,15 | 0,11 | 0,21 |
| Si | 0,43 | 0,54 | 0,29 | 0,30 | 0,22 |
| Ti | 0,01 | < 0,01 | < 0,01 | < 0,01 | 0,01 |
| Cu | 0,03 | 0,05 | 0,02 | 0,03 | 0,07 |
| S | 0,002 | 0,002 | 0,002 | 0,002 | 0,002 |
| P | 0,011 | 0,009 | 0,013 | 0,009 | 0,012 |
| Al | 5,27 | 2,78 | 3,30 | 5,36 | 5,70 |
| Mg | 0,008 | 0,004 | 0,009 | 0,009 | 0,009 |
| Zr | 0,003 | 0,05 | 0,01 | 0,02 | 0,05 |
| V | 0,04 | 0,05 | 0,03 | 0,04 | 0,03 |
| C | 0,006 | 0,032 | 0,023 | 0,051 | 0,023 |
| N | 0,004 | 0,005 | 0,004 | 0,002 | 0,005 |
| Hf | --- | 0,04 | 0,05 | 0,03 | 0,05 |
| Y | --- | 0,03 | 0,05 | < 0,01 | 0,06 |
| Cer MM (Ce, La, Nd) | 0,015 | --- | --- | --- | |

Die erfindungsgemäßen Beispiele wurden im Lichtbogenofen erschmolzen, als Strang- oder als Blockguß vergossen, warmgewalzt bis zu einer Dicke von rund 3 mm und mit Zwischenglühungen an Enddicken von 0,02 bis 0,05mm auf einem 20-Rollen-Gerüst kaltgewalzt.

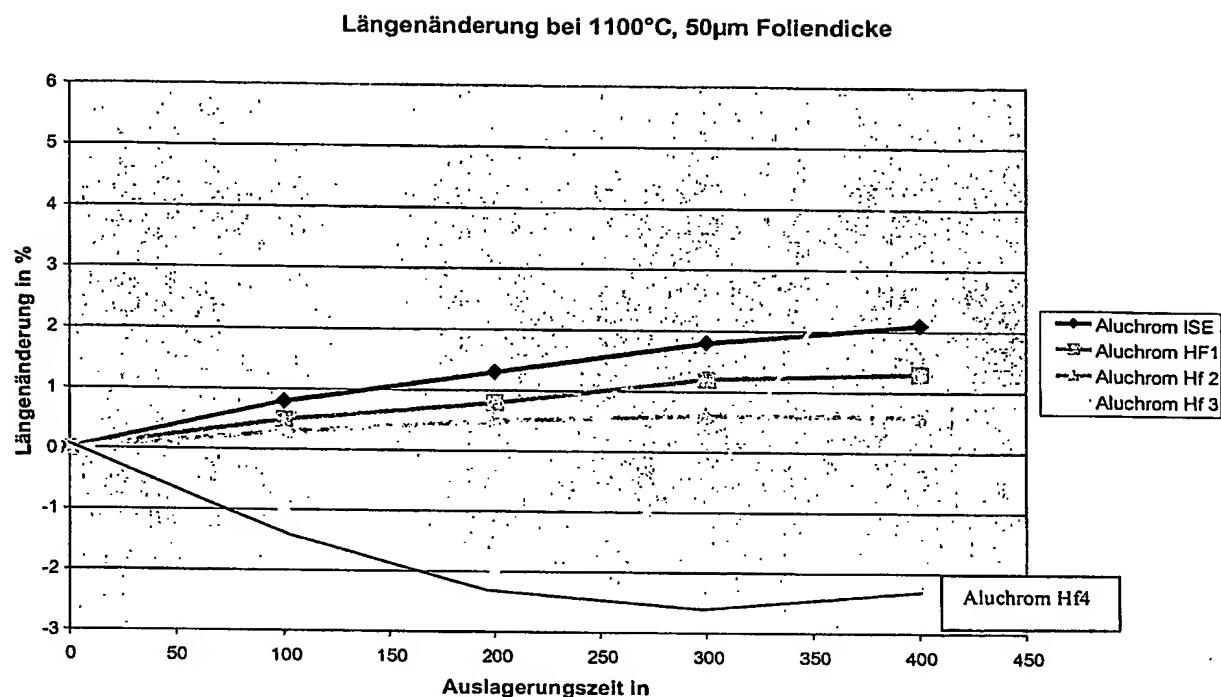
Oxidationstest



Wie die aufgeführten Beispiele zeigen, ist neben dem Al-Gehalt vor allem die genaue Abstimmung der sauerstoffaffinen, reaktiven Elemente von zentraler Bedeutung, so zeigen beispielsweise die erfindungsgemäßen Legierungen Aluchrom Hf1 und Aluchrom Hf2 trotz der vergleichsweise niedrigen Al-Gehalte von rd. 3% eine überaus gute Oxidationsbeständigkeit, die den Vergleichslegierungen Aluchrom ISE und Aluchrom Hf4 ähnlich ist. Wohingegen Aluchrom Hf3 trotz des hohen Al-Gehaltes von 5,36% schlechtere Werte aufweist, was an dem zu geringen Y-Gehalt festgemacht werden kann. Hier bewirken demnach Zugaben von Y bzw. Ce MM eine deutliche Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit. (siehe als Vergleich Aluchrom ISE und Aluchrom Hf4).

Ein weiterer wichtiger Aspekt für die Konstruktion von metallischen Katalysatorträgern für Diesel- und Zweitakt-Motoren stellt die Formbeständigkeit der Folie über die Laufzeit dar. Als entsprechendes Merkmal wird die Längenänderung betrachtet, die ein Maß von 4% möglichst nicht überschreiten sollte.

Formstabilität



Auch hier zeigt sich, daß die erfindungsgemäßen Legierungen Aluchrom Hf1 und Aluchrom Hf2 mit einem Al-Gehalt von rd. 3% eine Formstabilität von <4% erreichen, ebenso wie die Vergleichslegierungen Aluchrom ISE und Aluchrom Hf4, die einen Al-Gehalt von > 5% haben. Auch in diesem Fall erreicht die Vergleichslegierungen Aluchrom Hf3 trotz vergleichsweise hohem Al-Gehalt von 5,36%, aber zu niedrigem Y-Gehalt, die Anforderungen nicht, da die Längenänderung nach 400h mit rd. 5% deutlich zu hoch liegt.

Damit zeigt sich überraschenderweise, dass bei geeigneter Abstimmung der sauerstoffaffinen, reaktiven Elementen selbst mit deutlich unter 5% liegenden Al-Gehalten eine für den Bau von metallischen Katalysatoren notwendige Formbeständigkeit erreicht werden kann.

Eine kostengünstige Produktion, bedingt durch die vergleichsweise geringen Al-Gehalte, über Block-, Strang- oder auch Bandguß bei Einhaltung der anwendungsspezifischen Parameter wird dadurch erreicht.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Eisen-Chrom-Aluminium-Legierung mit guter Oxidationsbeständigkeit, mit (in Masse-%) 2,5 bis 5,0% Al, 10 bis 25 % Cr und 0,05 - 0,8 % Si sowie Zugaben von > 0,01 bis 0,1 % Y und/oder > 0,01 bis 0,1 % Hf und/oder > 0,01 bis 0,2 % Zr und/oder > 0,01 bis 0,2 % Cer-Mischmetall (Ce, La, Nd) sowie herstellungsbedingten Verunreinigungen.
2. Legierung nach Anspruch 1, mit (in Masse-%) 2,5 bis < 5 % Al und 13 bis 21 % Cr sowie Zugaben von > 0,01 bis 0,1 % Y und > 0,01 bis 0,1 % Hf.
3. Legierung nach Anspruch 1, mit (in Masse-%) 2,5 bis < 5 % Al und 13 bis 21 % Cr sowie Zugaben von > 0,01 bis 0,1 % Y und > 0,01 bis 0,1 % Hf und > 0,01 bis 0,2 % Zr.
4. Legierung nach Anspruch 1 mit (in Masse-%) 2,5 bis 5 % Al und 13 bis 21 % Cr sowie Zugaben von > 0,01 bis 0,2 % Cer-Mischmetall (Ce, La, Nd).
5. Legierung nach Anspruch 1, mit (in Masse-%) 2,5 bis 5 % Al und 13 bis 21 % Cr sowie Zugaben von > 0,01 bis 0,2 % Zr und > 0,01 bis 0,2 % Cer-Mischmetall (Ce, La, Nd).
6. Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 5 mit (in Masse-%) max. 0,06 % C, max. 0,6 % Si, max. 0,6 % Mn, max. 0,04 % P, max. 0,01 % S, max. 0,02 % N, max. 0,1 % Ti und in Summe max. 0,5 % Nb, Mo, Cu und/oder W.
7. Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass eines oder mehrere der Elemente Y, Hf, Zr, Cer-Mischkristall (Ce, La, Nd) teilweise oder vollständig durch eines oder mehrere der Elemente Sc, Ti, Nd, Ta, V und/oder eins oder mehrere der Elemente der Seltenerdmetalle ersetzt ist.

8. Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass (in Masse-%) der Cr-Gehalt zwischen 14 und 19% und der Al-Gehalt zwischen 2,5 und 4,5 % liegt, wobei der Gesamtgehalt (in Masse-%) mindestens eins der Elemente Y, Hf, Zr, Cer-Mischkristall (Ce, La, Nd), Sc, Ti, Nb, Ta, V und Seltenerdmetalle 0,6% nicht übersteigt.
9. Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass (in Masse-%) der Cr-Gehalt zwischen > 17,5 und < 19 % und der Al-Gehalt zwischen > 3 und < 4 % liegt.
10. Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass (in Masse-%) der Y-Gehalt zwischen > 0,02 und < 0,08 % sowie der Hf-Gehalt zwischen > 0,02 und < 0,06 % liegt.
11. Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass aus der Legierung erzeugte Bauteile nach einer Glühung bei 1100°C über 400 h bei einer Metalldicke von 50 µm eine Längenänderung von < 4 % aufweist.
12. Verfahren zur Herstellung von Halbzeugen aus der Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Halbzeuge nach Erschmelzung der Legierung über Block- bzw. Strangguss oder Bandguss sowie Warm- und Kaltumformen mit bedarfsweise erforderlicher(en) Zwischenglühung(en) erzeugt werden.
13. Verwendung einer Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 11 als Komponenten in Dieselfahrzeugen und Zweitaktgeräten, insbesondere in Diesel- und Zweitaktmotoren.
14. Verwendung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Legierung als Trägerfolie in metallischen Abgaskatalysatoren einsetzbar ist.

15. Verwendung nach Anspruch 13 als Komponente von Abgasreinigungssystemen, bei denen das Substrat aus Draht hergestellt wird.
16. Verwendung nach Anspruch 13 als Bauelement in Dieselmotor-Glühzellen.
17. Verwendung nach Anspruch 13 als Spritzdraht für Oberflächenbeschichtungen von in Abgassystemen von Diesel- oder Zweitaktmotoren eingesetzten Bauteilen.
18. Verwendung nach Anspruch 13 als Heizleiter oder Widerstandswerkstoff zur elektrischen Vorheizung von Abgasreinigungssystemen von Diesel- oder Zweitaktmotoren.
19. Verwendung einer Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 11 als Bauteil in Abgasreinigungssystemen von Brennstoffzellen.